

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-012796

(43)Date of publication of application : 15.01.2003

(51)Int.Cl.

C08G 65/44
C07C 41/50
C07C 43/295

(21)Application number : 2001-196569

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 28.06.2001

(72)Inventor : AMETANI SHOICHI

ISHII KENJI

HIRAMATSU MASAO

MIYAMOTO MAKOTO

(54) OLIGOMER OF BIFUNCTIONAL PHENYLENE ETHER AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electronic material of the next generation, which is a resin having low dielectric characteristics coping with high-frequency waves, and at the same time, having such toughness that micro cracks are hardly generated by a heat shock, or the like, and whose molding processability and compatibility with another resin have been improved.

SOLUTION: A bivalent phenol having a rigid biphenyl skeleton, and having a methyl group at the 2-position to relieve an oxidation speed, and a monovalent phenol having methyl groups at least at the 2- and 6-positions are subjected to oxidative polymerization in a ketone solvent. An oligomer of a bifunctional phenylene ether soluble in a general purpose solvent is efficiently synthesized through this process. This process enables improving of molding processability and compatibility with another resin, and an easy modification reaction of a terminal phenolic hydroxyl group while holding excellent electric properties and toughness of the polyphenylene ether.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

* NOTICES *

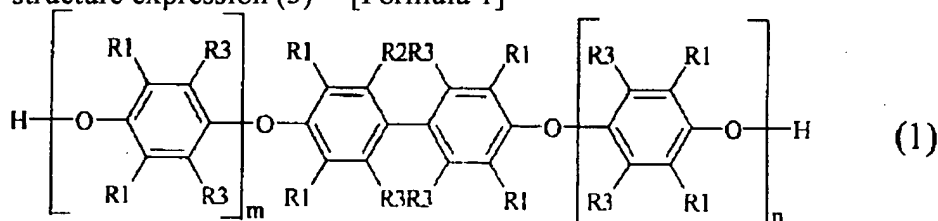
JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

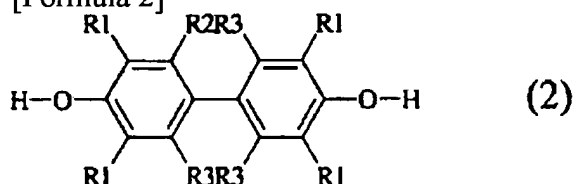
CLAIMS

[Claim(s)]

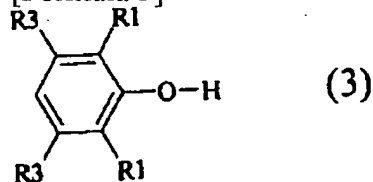
[Claim 1] the structure expression (1) of the following obtained by the oxidation polymerization of the divalent phenol shown with the structure expression (2), and the univalent phenol shown with the structure expression (3) -- [Formula 1]



[Formula 2]



[Formula 3]



the inside of a formula, and R1 and R2 are the same -- or you may differ and they are a halogen atom, a with a carbon number of six or less alkyl group, or a phenyl group. R3 is the same -- or you may differ and they are a hydrogen atom, a halogen atom, a with a carbon number of six or less alkyl group, or a phenyl group. m and n show the integer of 0-100 whose either is not 0 at least. Oligomer object of 2 functionality phenylene ether with indispensable R1 and R2 which were shown not being a hydrogen atom.

[Claim 2] The oligomer object of 2 functionality phenylene ether R1 and whose R2 are methyl groups with the above-mentioned structure expression (1).

[Claim 3] The oligomer object with which weight average molecular weight was shown in 5000 or less claim 1.

[Claim 4] The oligomer object with which distribution (Mw/Mn) of molecular weight distribution was shown in 1.6 or less claim 1.

[Claim 5] The manufacturing method whose divalent phenols shown with a structure expression (2) are

2, 2', 3, 3', 5, 5'-hexa methyl-[1 and 1'-biphenyl]-4, and 4'-diol.

[Claim 6] The manufacturing method whose rate of a 2, 3, and 6-trimethyl phenol the univalent phenol shown with the above-mentioned structure expression (3) is used by the mixed stock of a 2, 6-dimethylphenol independent, this and 2, 3, and 6-trimethyl phenol, and is the univalent phenol not more than 70mol% of a univalent phenol (3).

[Claim 7] The manufacturing method of the oligomer object of 2 functionality phenylene ether whose mole fraction of the univalent phenol shown in the divalent phenol and divalent structure expression (3) shown in a structure expression (2) is 1:1-10.

[Claim 8] The manufacturing method characterized by a solvent being a ketone system.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the electronic ingredient with which a low dielectric constant, a low dielectric dissipation factor, and high toughness are required of both ends about the oligomer object of 2 functionality phenylene ether which has a phenolic hydroxyl group, and its intermediate field.

[0002]

[Description of the Prior Art] Toughness for a micro crack not to generate the mass data in a highly information-oriented society in the low dielectric characteristics for processing at high speed, a thermal shock, etc. is needed for the ingredient of the electrical and electric equipment and an electronic application. On the other hand, use of engineering plus CHIKUSU, such as polyphenylene ether (PPE), is proposed. However, while PPE has the outstanding RF property, that compatibility with thermosetting resin, such as an epoxy resin and cyanate resin, is bad, melt viscosity's being high and fabrication nature's being bad, and the dissolving solvent being limited to halogenated hydrocarbon systems, such as aromatic hydrocarbon systems, such as toluene, benzene, and a xylene, or a methylene chloride, and chloroform, and having troubles, like workability is bad is known.

[0003] Although an approach, examination of false IPN structuring of PPE and cyanate resin, etc.

(JP,11-21452,A etc.) which improve with the blend with other resin as a compatibilizer are made for the compatibility improvement, fabrication nature and thermal resistance are not solved. Moreover, for the moldability improvement, examination of the approach of making Macromolecule PPE low-molecular etc. is made. For example, the approaches (JP,9-291148,A etc.) to which a giant molecule PPE and a divalent phenol are made to redistribute under a radical catalyst, or the approach (JP,8-011747,B) of carrying out the oxidation polymerization of a divalent phenol and the univalent phenol is learned. A macromolecule object exists and neither can acquire 2 functionality low-molecular oligomer object efficiently.

[0004]

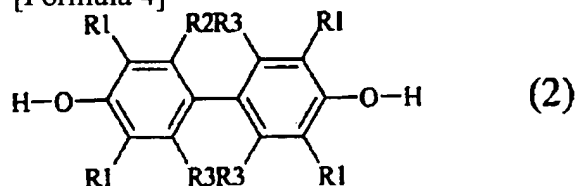
[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is offering 2 functionality phenylene ether oligomer which has the electrical property and toughness which was excellent in PPE, is resin which has improved compatibility with other resin, and fabrication nature, dissolves in general-purpose ketone solvent in addition, and has the PPE structure qualification of an end phenolic hydroxyl group being easy.

[0005]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating research wholeheartedly about 2 functionality phenylene ether, this invention person etc. discovers that it is carrying out the oxidation polymerization of the divalent phenol of a structure expression (2), and the univalent phenol of a structure expression (3) in ketones, and a structure expression (1) can manufacture efficiently 2 functionality phenylene ether shown with a structure expression (1), and came to complete this invention. Below, this invention is explained at a detail.

[0006] as shown in the following structure expression (2), R1 and R2 are the same as that of the divalent phenol of this invention -- or you may differ and they are a halogen atom, a with a carbon number of six or less alkyl group, or a phenyl group. R3 is a divalent phenol which has an upright same or biphenyl frame with indispensable you differing, it being a hydrogen atom, a halogen atom, a with a carbon number of six or less alkyl group, or a phenyl group, and R1 and R2 not being hydrogen atoms.

[Formula 4]

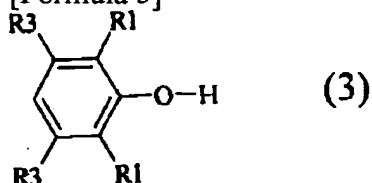


[0007] In a structure expression (2), 2, 2', 3, 3', 5, 5'-hexa methyl-[1 and 1'-biphenyl]-4, and 4'-diol are desirable especially. When the divalent phenol which does not have a substituent in the 2nd place (R2, R3 of a structure expression (2)) is used for a raw material, since oxidizing velocity of a phenol own [divalent] is very high, a divalent phenol serves as diphenoquinone and deposits from a reaction solution. Priority is given to homopolymerization of the univalent phenol shown with the structure expression (3) as the result, and it progresses until the growth of the phenylene ether which has a phenolic hydroxyl group only at the piece end deposits from reaction mixture. Therefore, meltable 2 functionality phenylene ether is efficiently uncompoundable to a methyl ethyl ketone. For example, as a divalent phenol which does not have a substituent in the 2nd place, although 5, 5'-tetramethyl-[1 and 1'-biphenyl]-4, and 4'-diol are mentioned, 3, 3', and when it compounds using this, the GPC spectrum of a sludge becomes like (drawing 1), and can check generation of a high molecular weight object. On the other hand, although 2, 2', 3, 3', 5, 5'-hexa methyl-[1 and 1'-biphenyl]-4, and 4'-diol are mentioned to the 2nd place (R2 of a structure expression (2)) as a divalent phenol which has a substituent From the GPC spectrum change under reaction at the time of using this divalent phenol (drawing 2), and transition (drawing 3) of average molecular weight, a reaction comes out of the molecular weight distribution of 2 functionality phenylene ether obtained from beginning to end, it is the same and generation of a high molecular weight object is hardly accepted. Therefore, the oligomer object of the target 2 functionality phenylene ether can be acquired efficiently.

[0008] Thus, when the divalent phenol which put the substituent into 2 and the 3 or 5th place was used, from the raw material which put the substituent into the 3 or 5th conventional place, the product of molecular weight distribution which did not attach anticipation, either was made. Therefore, in order to solve the technical problem of this invention, it is required to make the oxidation rate of a phenol own [divalent] relaxation, and it is indispensable to have a substituent in the 2nd place (R2 of a structure expression (2)).

[0009] The univalent phenol of this invention is a univalent phenol shown with the structure expression (3).

[Formula 5]



in a structure expression (3), R1 is the same -- or you may differ and they are a halogen atom, a with a carbon number of six or less alkyl group, or a phenyl group. R3 is the same -- or you may differ and they are a hydrogen atom, a halogen atom, a with a carbon number of six or less alkyl group, or a phenyl group. It is desirable that what has a substituent especially in 2, the thing independence which has a substituent in the 6th place or this, the 3rd place, or the 3 or 5th place is used together. Furthermore, preferably, if independent, 2 and 6-dimethylphenol is good, and in concomitant use, 2 and 6-

dimethylphenol and a 2, 3, and 6-trimethyl phenol are good. As for the rate in the case of using together the univalent phenol which has a substituent in the 3rd place or the 3 or 5th place, less than [of the univalent whole phenol / 70mol%] is desirable. When [in the case of using together the univalent phenol which has a substituent in the 3rd place or the 3 or 5th place / than 70 mol% of the univalent whole phenol] more [comparatively], it becomes a crystalline compound and at least about 1000 mean molecular weight becomes insoluble at a methyl ethyl ketone. In addition, when a 2, 6-dimethylphenol and 2, 3, and 6-trimethyl phenol is mixed rather than the time of 2 and 6-dimethylphenol independent, a more low-molecular oligomer object is acquired. This is for the methyl group of the 3rd place of a 2, 3, and 6-trimethyl phenol controlling a polymerization, and suppressing generation of a high molecular weight object.

[0010] Next, the manufacturing method of this invention is explained. The oligomer object of 2 functionality phenylene ether shown with the structure expression (1) of this invention is acquired by carrying out the oxidation polymerization of the univalent phenol shown with the divalent phenol and divalent structure expression (3) shown with a structure expression (2). About the approach of oxidation, there is the approach of using direct oxygen gas or air. Moreover, there is also the approach of electrode oxidation. Which approach may be used and it is not limited especially. Since safety and plant-and-equipment investment are cheap, air oxidation is desirable. When oxidizing with air, as for a pressure, the pressure from atmospheric pressure to 20kg/cm² is usually chosen.

[0011] As a catalyst in the case of carrying out an oxidation polymerization using oxygen gas or air Kinds, such as copper salt, such as CuCl, CuBr, Cu₂SO₄, and CuCl₂, CuBr₂, CuSO₄, CuI, or two sorts or more are used. For the above-mentioned catalyst, in addition, Monod and dimethylamine, Monod, and diethylamine, Monod and a dipropyl amine, Monod and G n butylamine, Monod, and a -sec-dipropyl amine, Monod and dibenzylamine, Monod, and dicyclohexylamine, Monod and diethanolamine, ethyl monomethylamine, a methylpropyl amine, Allyl compound ethylamine, a methylcyclohexyl amine, a morpholine, methyl-n butylamine, Ethyl isopropylamine, benzyl monomethylamine, octyl benzylamine, Octyl-chloro benzylamine, a methyl (phenylethyl) amine, A kind or two sorts or more of amines are used together in benzyl ethylamine, a II (chlorophenyl ethyl) amine, a 1-methylamino-4-pentene, a pyridine, methylpyridine, 4-dimethylaminopyridine, a piperidine, etc. If it is copper salt and an amine, it will not be limited to especially these. Especially as an amine, G n butylamine is desirable. By using G n butylamine, homopolymerization of the univalent phenol shown with the structure expression (3) is controlled, and it is hard to generate a high molecular weight object, and becomes the oligomer object of 2 functionality phenylene ether with sharp molecular weight distribution.

[0012] Next, the solvent used for this invention is explained. In the oxidation polymerization, it is considered the poor solvent, and the ketone solvent and alcoholic solvent to which the rate which can be used in the oxidation polymerization of the conventional PPE was restricted can be used by this invention. Although neither the ketone of the reaction solvent to be used nor the rate of alcohol was able to be made [many] since this kind of reaction did not melt into an organic solvent but a **** polymer generated it conventionally, since the product of this invention was only low-molecular oligomer as shown in the above-mentioned chart (drawing 2), it was easily dissolved also in a ketone and alcohol, and the range of the solvent which can be used spread greatly. They can be used together with halogenated hydrocarbon solvents, such as aromatic hydrocarbons solvents, such as toluene which is the independence or conventional solvent, benzene, and a xylene, ethylene chloride, chloroform, and a carbon tetrachloride, etc. Although an acetone, a methyl ethyl ketone, a diethyl ketone, methyl butyl ketone, methyl isobutyl ketone, etc. are mentioned and a methanol, ethanol, a butanol, propanol, methyl propylene diethylene glycol, diethylene-glycol ethyl ether, butyl propylene glycol, propyl propylene glycol, etc. are mentioned as an alcohols solvent as ketones, it is not limited to these. When especially generation of the oligomer which is the purpose of this invention and which moreover shows a peak with sharp molecular weight distribution with low molecular weight comparatively uses a ketone solvent, the effectiveness shows up notably. The solubility of the divalent phenol which is furthermore a raw material to a use solvent has the most desirable partially aromatic solvent containing a methyl-ethyl-

ketone independent or a methyl ethyl ketone.

[0013] About the reaction temperature in the manufacturing method of this invention, although it is not especially limited if it does not go into the explosion limit of the solvent to be used, 25-50 degrees C is desirable. Since an oxidation polymerization is exothermic reaction, above 50 degrees C, temperature control is difficult and it is hard to carry out molecular weight control. Below 25 degrees C, it goes into the range of the explosion limit, and stable manufacture cannot be performed.

[0014] Next, the phenol concentration in the manufacturing method of this invention is explained. 2 - 20wt% of the concentration of the divalent phenol shown in the structure expression (2) is desirable to the dropped solvent. In the case of beyond 20wt%, a divalent phenol may not dissolve in a solvent completely. On the other hand, in the case of below 2wt%, the reaction rate of a polymerization falls. Moreover, 6 - 50 wt% of the concentration of the univalent phenol shown with the structure expression (3) is desirable to a solvent. When concentration is more than 50wt%, a univalent phenol may not dissolve in a solvent completely. On the other hand, in the case of below 6wt%, the reaction rate of a polymerization falls.

[0015] The mole fraction of the univalent phenol shown with the divalent phenol and divalent structure expression (3) shown with the structure expression (2) in the manufacturing method of this invention has the desirable range from 1:1 to 1:10. Especially, 1:2-1:8 are desirable. In this range, it is possible to be hard to produce homopolymerization of a univalent phenol and to perform molecular weight control. If the ratio of the univalent phenol shown with the divalent phenol and divalent structure expression (3) shown with the structure expression (2) is made fewer than 1:2, the residual of the divalent phenol shown with the structure expression (2) will increase. Moreover, if a ratio is made [more] than 1:10, homopolymerization of the univalent phenol shown with the structure expression (3) will arise, and molecular weight will become large too much and will become insoluble oligomer at a methyl ethyl ketone.

[0016] The manufacturing installation and the manufacture approach of this invention are explained. A copper catalyst, an amine, and a solvent are taught to the longwise reactor which stirring equipment, a thermometer, air installation tubing, and a baffle plate attached, and it stirs at 40 degrees C, and the mixed solution of the divalent phenol beforehand dissolved in the solvent and a univalent phenol is dropped, performing bubbling of air. The range of drop time for 50 to 210 minutes is desirable. When there is no drop time in this range, distribution of the molecular weight distribution of the oligomer obtained becomes large. It is desirable to perform stirring from 5 minutes after dropping termination furthermore for 5 hours. Even if it performs stirring for 5 hours or more, since the increment in molecular weight does not take place, it should end the reaction further.

[0017]

[Example] Next, this invention is not limited by especially the following examples although this invention is concretely explained based on an example and the example of a comparison. in addition, measurement of number average molecular weight and weight average molecular weight -- gel permeation chromatography (GPC) -- it asked by law. Data processing was performed from the GPC curve and molecular-weight calibration curve of a sample. The molecular-weight calibration curve approximated the molecular weight of standard polystyrene, and the relation of elution time amount to the following formula, and obtained the molecular-weight calibration curve.

$\text{Log}M = A_0 X^3 + A_1 X^2 + A_2 X + A_3 + A_4 / X^2$ -- here, they are M: molecular weight, X: elution time amount -19, and A: multiplier. Moreover, the hydroxyl equivalent performed IR analysis (the liquid cell method) by having used 2 and 6-dimethylphenol as the standard substance, and asked for it from the absorption intensity of 3600cm⁻¹.

[0018] To the longwise reactor of 2L which stirring equipment, a thermometer, air installation tubing, and a baffle plate attached, CuBr₂ 2.7g (0.012 mol), (Example 1) 70.7g (0.55 mol) of G n butylamine, methyl ethyl ketone 600g is taught. It stirs with the reaction temperature of 40 degrees C. divalent phenol "2, 2', 3, 3', 5, 5'-hexa methyl-[1 and 1'-biphenyl]-4, and 4'-diol" "I beforehand dissolved in the 600g methyl ethyl ketone -- " --g [55.7] (0.21 mols), 2, and 6-dimethylphenol 50.4g -- The mixed solution (mole fraction 1:2 of the univalent phenol shown with the divalent phenol and divalent structure

expression (3) shown with a structure expression (2)) of (0.41 mol) is dropped over 120 minutes, performing bubbling of the air of 2 L/min. Furthermore, it stirred for 60 minutes after dropping termination, continuing bubbling of the air of 2 L/min. The ethylenediaminetetraacetic acid 2 hydrogen disodium water solution was added to this, and the reaction was suspended. Then, after the hydrochloric-acid water solution of 1M performed washing 3 times, ion exchange water washed. The obtained solution was condensed by the evaporator, reduced pressure drying was performed further, and 100.3g was obtained. 650 and 810 hydroxyl equivalent weight average molecular weight were 310, and the number average molecular weight of this thing had them to the methyl ethyl ketone. [meltable] (This resin is described as "Ha" below.)

[0019] To the longwise reactor of 2L which stirring equipment, a thermometer, air installation tubing, and a baffle plate attached, CuCl 1.3g (0.013 mol), (Example 2) 79.5g (0.62 mol) of G n butylamine, methyl ethyl ketone 600g is taught. It stirs with the reaction temperature of 40 degrees C. divalent phenol "2, 2', 3, 3', 5, 5'-hexa methyl-[1 and 1'-biphenyl]-4, and 4'-diol" "I beforehand dissolved in the 600g methyl ethyl ketone -- " --g [41.8] (0.16 mols), 2, and 6-dimethylphenol 75.6g -- The mixed solution (mole fraction 1:4 of the univalent phenol shown with the divalent phenol and divalent structure expression (3) shown with a structure expression (2)) of (0.62 mols) is dropped over 120 minutes, performing bubbling of the air of 2 L/min. Furthermore, it stirred for 30 minutes after dropping termination, continuing bubbling of the air of 2 L/min. The ethylenediaminetetraacetic acid 2 hydrogen disodium water solution was added to this, and the reaction was suspended. Then, after the hydrochloric-acid water solution of 1M performed washing 3 times, ion exchange water washed. The obtained solution was condensed by the evaporator, reduced pressure drying was performed further, and 111.4g was obtained. 1110 and 1450 hydroxyl equivalent weight average molecular weight were 580, and the number average molecular weight of this thing had them to the methyl ethyl ketone. [meltable] (This resin is described as "NI" below.)

[0020] To the longwise reactor of 2L which stirring equipment, a thermometer, air installation tubing, and a baffle plate attached, CuCl 1.1g (0.011 mol), (Example 3) 66.3g (0.51 mol) of G n butylamine, methyl ethyl ketone 500g is taught. It stirs with the reaction temperature of 40 degrees C. divalent phenol "2, 2', 3, 3', 5, 5'-hexa methyl-[1 and 1'-biphenyl]-4, and 4'-diol" "I beforehand dissolved in the 600g methyl ethyl ketone -- " --g [20.9] (0.077 mols), 2, and 6-dimethylphenol 75.6g -- The mixed solution (mole fraction 1:8 of the univalent phenol shown with the divalent phenol and divalent structure expression (3) shown with a structure expression (2)) of (0.62 mol) is dropped over 120 minutes, performing bubbling of the air of 2 L/min. Furthermore, it stirred for 30 minutes after dropping termination, continuing bubbling of the air of 2 L/min. The ethylenediaminetetraacetic acid 2 hydrogen disodium water solution was added to this, and the reaction was suspended. Then, after the hydrochloric-acid water solution of 1M performed washing 3 times, ion exchange water washed. The obtained solution was condensed by the evaporator, reduced pressure drying was performed further, and 91.4g was obtained. 1700 and 2300 hydroxyl equivalent weight average molecular weight were 820, and the number average molecular weight of this thing had them to the methyl ethyl ketone. [meltable] (This resin is described as "HO" below.)

[0021] To the longwise reactor of 2L which stirring equipment, a thermometer, air installation tubing, and a baffle plate attached, CuCl 1.3g (0.013 mol), (Example 4) 79.5g (0.62 mol) of G n butylamine, methyl ethyl ketone 600g is taught. It stirs with the reaction temperature of 40 degrees C. divalent phenol "2, 2', 3, 3', 5, 5'-hexa methyl-[1 and 1'-biphenyl]-4, and 4'-diol" "I beforehand dissolved in the 600g methyl ethyl ketone -- " --g [41.8] (0.15 mols), 2, and 6-dimethylphenol 56.7g -- (0.46 mol) and a 2, 3, and 6-trimethyl phenol 21.1g (0.16 mols) mixed solution (mole fraction 1:4 of the univalent phenol shown with the divalent phenol and divalent structure expression (3) shown with a structure expression (2)), performing bubbling of the air of 2 L/min It was dropped over 120 minutes, and it stirred for 30 minutes after dropping termination further, continuing bubbling of the air of 2 L/min. The ethylenediaminetetraacetic acid 2 hydrogen disodium water solution was added to this, and the reaction was suspended. Then, after the hydrochloric-acid water solution of 1M performed washing 3 times, ion exchange water washed. The obtained solution was condensed by the evaporator, reduced pressure

drying was performed further, and 111.9g was obtained. 1000 and 1350 hydroxyl equivalent weight average molecular weight were 520, and the number average molecular weight of this thing had them to the methyl ethyl ketone. [meltable] (This resin is described as "HE" below.)

[0022] To the longwise reactor of 2L which stirring equipment, a thermometer, air installation tubing, and a baffle plate attached, CuCl 1.3g (0.013 mol), (Example 1 of a comparison) 79.5g (0.62 mol) of G n butylamine, methyl ethyl ketone 600g is taught. It stirs with the reaction temperature of 40 degrees C. divalent phenol "3, 3', 5, 5'-tetramethyl-[1 and 1'-biphenyl]-4, and 4'-diol" "RO beforehand dissolved in the 520g methyl ethyl ketone -- " --g [37.4] (0.16 mols), 2, and 6-dimethylphenol 75.6g () [0.62] The mixed solution (mole fraction 1:4 of the univalent phenol shown with the divalent phenol and divalent structure expression (3) shown with a structure expression (2)) of mol is dropped over 120 minutes, performing bubbling of the air of 2 L/min. Furthermore, for 30 minutes after dropping termination, when stirred continuing bubbling of the air of 2 L/min, a lot of precipitate in a reaction solution was obtained. The ethylenediaminetetraacetic acid 2 hydrogen disodium water solution was added to this, the reaction was suspended, and the solid was filtered. Then, the methanol performed washing for the obtained solid 3 times. The obtained solution was condensed by the evaporator, reduced pressure drying was performed further, and 80.1g was obtained. 5300 and 9000 hydroxyl equivalent weight average molecular weight were 3800, and the number average molecular weight of this thing had them to the methyl ethyl ketone. [insoluble] This resin is described as "TO" below.

[0023] To the longwise reactor of 2L which stirring equipment, a thermometer, air installation tubing, and a baffle plate attached, CuCl 1.3g (0.013 mol), (Example 2 of a comparison) Pyridine 48.7g (0.62 mol), methyl ethyl ketone 600g is taught. It stirs with the reaction temperature of 40 degrees C. divalent phenol "2, 2', 3, 3', 5, 5'-hexa methyl-[1 and 1'-biphenyl]-4, and 4'-diol" "I beforehand dissolved in the 520g methyl ethyl ketone -- " --g [41.8] (0.16 mol), 2, and 6-dimethylphenol 75.6g -- The mixed solution (mole fraction 1:4 of the univalent phenol shown with the divalent phenol and divalent structure expression (3) shown with a structure expression (2)) of (0.62 mol) is dropped over 120 minutes, performing bubbling of the air of 2 L/min. Furthermore, it stirred for 30 minutes after dropping termination, continuing bubbling of the air of 2 L/min. The ethylenediaminetetraacetic acid 2 hydrogen disodium water solution was added to this, and the reaction was suspended. Then, after the hydrochloric-acid water solution of 1M performed washing 3 times, ion exchange water washed. The obtained solution was condensed by the evaporator, reduced pressure drying was performed further, and 110.2g was obtained. 1100 and the 1820 hydroxyl equivalent weight average molecular weight of the number average molecular weight of this thing were 600. (This resin is described as "CHI" below.)

[0024] The above result was summarized in Table 1. By making [many] the mole ratio of a divalent phenol from examples 1, 2, and 3, number average molecular weight and weight average molecular weight become large, and 2 organic-functions oligomer which has the molecular weight distribution of a wish can be obtained by changing a mole ratio. an example -- two -- a comparison -- an example -- one -- a result -- from -- divalent -- a phenol -- three -- place -- a substituent -- not having -- a biphenyl -- a phenol -- "-- three -- three -- ' -- five -- five -- ' - tetramethyl one - [-- one -- one -- ' - a biphenyl --] - four -- four -- ' - diol -- " -- a raw material -- using -- if -- with a mean molecular weights of 5000 or more oligomer -- generating -- 2 functionality phenylene ether meltable to a methyl ethyl ketone -- efficient -- being uncompoundable .

[0025] That is, it is indispensable for compounding meltable 2 functionality phenylene ether efficiently to a methyl ethyl ketone to have a substituent in the 3rd place of a divalent phenol. If G n butylamine is used for an amine from the result of an example 2 and the example 2 of a comparison, the oligomer which has molecular weight distribution more sharp than the time of using a pyridine will be obtained. When a 2, 6-dimethylphenol and 2, 3, and 6-trimethyl phenol is mixed rather than the time of using 2 and 6-dimethylphenol independent for a univalent phenol from the result of an example 2 and an example 4, more low-molecular oligomer is obtained. This is because the methyl group of the 3rd place of a 2, 3, and 6-trimethyl phenol controls a polymerization and generation of a macromolecule object is suppressed.

[0026]

[Table 1]

番号	樹脂	2価のフェノール	2, 6-ジメチルフェノール/2価のフェノールのモル比	アミン	Mn	Mw	Mw/Mn	水酸基当量	MEKに対する溶解度
実施例1	ハ	イ	2	ジ-n-ブチルアミン	650	810	1.25	310	○
実施例2	ニ	イ	4	ジ-n-ブチルアミン	1110	1450	1.31	580	○
実施例3	ホ	イ	8	ジ-n-ブチルアミン	1700	2300	1.35	820	○
実施例4	ヘ	イ	4	ジ-n-ブチルアミン	1000	1350	1.35	520	○
比較例1	ト	ロ	4	ジ-n-ブチルアミン	5300	9000	1.70	3800	×
比較例2	チ	イ	4	ピリジン	1100	1820	1.65	600	○

[0027]

[Effect of the Invention] The oligomer object of 2 functionality phenylene ether of this invention is fully meltable to the solvent of a ketone system, well, the varnish for laminates can adjust easily and compatibility with thermosetting resin can manufacture the charge of a laminated wood which is excellent in fabrication nature. Since it is one polyphenylene ether of engineer plus CHIKUSU in which a basic frame unites and has low dielectric characteristics and toughness, it becomes a PPE polymer, and the electrical and electric equipment and electronic ingredient which have the same property. Furthermore, the reaction of degeneration of an end phenolic hydroxyl group can carry out easily in ketone solvent.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-12796

(P2003-12796A)

(43) 公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 G 65/44		C 0 8 G 65/44	4 H 0 0 6
C 0 7 C 41/50		C 0 7 C 41/50	4 J 0 0 5
43/295		43/295	C

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-196569 (P2001-196569)

(22) 出願日 平成13年6月28日 (2001.6.28)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 雨谷 章一

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72) 発明者 石井 賢治

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(74) 代理人 100117891

弁理士 永井 隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2官能性フェニレンエーテルのオリゴマー体とその製造法

(57) 【要約】

【課題】高周波対応の低誘電特性、熱衝撃等でマイクロクラックが発生しない強靱性を併せ持つ樹脂で、成形加工性とは樹脂との相溶性を改良した次世代エレクトロニクス材料を提供する。

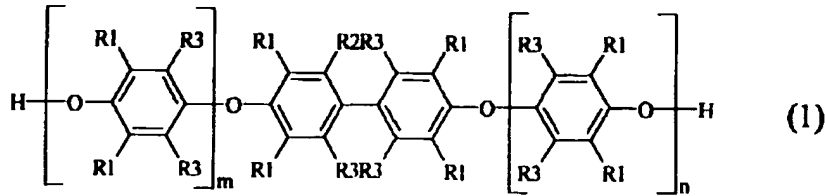
【解決手段】剛直なビフェニル骨格をもち、酸化速度を緩和にするために2位にメチル基を有する2価のフェノールと、少なくとも2,6位にメチル基を有する1価のフェノールを、ケトン系溶剤中で酸化重合する事により、汎用溶媒に可溶な2官能性フェニレンエーテルのオリゴマー体が効率よく合成される。これによって、ポリフェニレンエーテルの優れた電気特性と強靱性を引継ぎつつ、成形加工性とは樹脂との相溶性の改善および末端フェノール性水酸基の容易な変成反応が可能となった。

【特許請求の範囲】

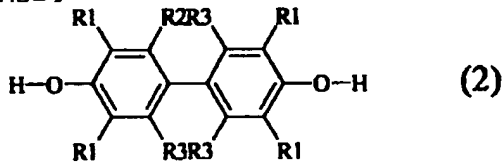
【請求項1】 構造式(2)で示した2価のフェノールと、構造式(3)で示した1価のフェノールとの酸化重合で得られ*

* 以下の構造式(1)

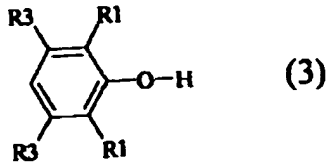
【化1】



【化2】



【化3】



(式中、R1, R2は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R3は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。m, nは、少なくともいずれか一方が0でない、0~100の整数を示す。)で示したR1, R2が水素原子でないことが必須の2官能性フェニレンエーテルのオリゴマー体。

【請求項2】 上記構造式(1)で、R1, R2がメチル基である2官能性フェニレンエーテルのオリゴマー体。

【請求項3】 重量平均分子量が5000以下の請求項1に示されたオリゴマー体。

【請求項4】 分子量分布の分散(Mw/Mn)が、1.6以下の請求項1に示されたオリゴマー体。

【請求項5】 構造式(2)で示される2価のフェノールが、2', 3, 3', 5, 5'-ヘキサメチル-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジオールである製造法。

【請求項6】 上記構造式(3)で示される1価のフェノールが、2, 6-ジメチルフェノール単独かこれと2, 3, 6-トリメチルフェノールの混合系で用いられ、2, 3, 6-トリメチルフェノールの割合が1価のフェノール(3)の70mol%以下の1価のフェノールである製造法。

【請求項7】 構造式(2)に示される2価のフェノールと構造式(3)に示される1価のフェノールのモル比率が1:1~10である2官能性フェニレンエーテルのオリゴマー体の製造法。

【請求項8】 溶媒がケトン系であることを特徴とする製※50

10※造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、両末端にフェノール性水酸基を有する2官能性フェニレンエーテルのオリゴマー体に関するもので、低誘電率、低誘電正接、高タフネスが要求される電子材料及びその中間体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 電気・電子用途の材料には、高度情報化社会での大量データを高速で処理するための低誘電特性、熱衝撃等でマイクロクラックが発生しないための強靱性が要求とされている。これに対し、ポリフェニレンエーテル(PPE)などのエンジニアリングプラスチックの利用が提案されている。しかし、PPEは優れた高周波特性を有する反面、エポキシ樹脂やシアネート樹脂等の熱硬化性樹脂との相溶性が悪いこと、溶融粘度が高く成形加工性が悪いこと、溶解する溶媒がトルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素系あるいはメチレンクロライド、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系に限定され作業性が悪いこと等の問題点をもつことが知られている。

【0003】 相溶性改善のためには、相溶化剤として他の樹脂とのブレンドにより改善する方法やPPEとシアネート樹脂の擬IPN構造化の検討(特開平11-21452等)等がなされているが、成形加工性・耐熱性までは解決されていない。また、成形性改善のためには、高分子PPEを低分子にする方法等の検討がなされている。例えば、高分子PPEと2価のフェノールをラジカル触媒下で再分配させる方法(特開平9-291148等)、あるいは2価のフェノールと1価のフェノールを酸化重合する方法(特公平8-011747)等が知られている。いずれも高分子体が存在し、効率良く2官能性低分子オリゴマー体を得ることができない。

【0004】

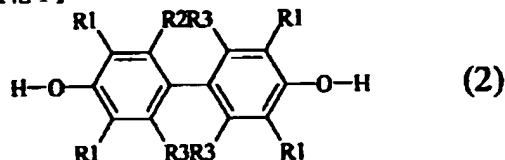
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、PPEの優れた電気特性・強靱性を有し、他樹脂との相溶性、成形加工性を改善した樹脂であり、加えて汎用ケトン系溶媒に溶解し末端フェノール性水酸基の修飾が容易であるPPE構造を有する2官能性フェニレンエーテルオリゴマーを提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、2官能性フェニレンエーテルについて鋭意研究を重ねた結果、構造式(1)で示される2官能性フェニレンエーテルを構造式(2)の2価のフェノールと構造式(3)の1価のフェノールをケトン系溶剤中で酸化重合することで、効率よく構造式(1)が製造できる事を発見し、本発明を完成するに至った。以下に、本発明を詳細に説明する。

【0006】本発明の2価のフェノールとは、下記の構造式(2)に示す様にR1, R2は同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R3は同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基であり、R1, R2が水素原子でないことが必須の剛直なビフェニル骨格を有する2価のフェノールである。

【化4】



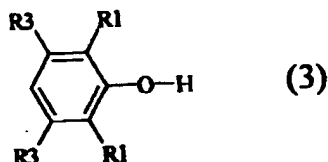
【0007】構造式(2)において、特に、2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオールが好ましい。2位(構造式(2)のR2, R3)に置換基を有さない2価のフェノールを原料に用いた場合、2価のフェノール自身の酸化速度が非常に高いため、2価のフェノールがジフェノキノンとなり反応溶液から析出する。その結果として、構造式(3)で示した1価のフェノールの単独重合が優先され、片末端にのみフェノール性水酸基を有するフェニレンエーテルの生長が反応液から析出するまで進む。したがって、メチルエチルケトンに可溶な2官能性フェニレンエーテルを効率よく合成することができない。例えば、2位に置換基を有さない2価のフェノールとして、3,3',5,5'-テトラメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオールが挙げられるが、これを用いて合成した場合、析出物のGPCスペクトルは(図1)のようになり、高分子量体の生成が確認できる。一方、2位(構造式(2)のR2)に置換基を有する2価のフェノールとして、2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオールが挙げられるが、この2価のフェノールを用いた場合の反応中のGPCスペクトル変化(図2)、平均分子量の推移(図3)より、得られる2官能性フェニレンエーテルの分子量分布は反応の終始でほとんど同じであり、高分子量体の生成は認められない。したがって、効率良く目的の2官能性フェニレンエーテルのオリゴマー体を得ることができる。

【0008】このように2,3,5位に置換基を入れた2価のフェノールを使うと、従来の3,5位に置換基を入れた原

料では予想もつかなかった、分子量分布の生成物ができた。したがって、本発明の課題を解決する為には、2価のフェノール自身の酸化速度を緩和にすることが必要であり、2位(構造式(2)のR2)に置換基を有することが必須である。

【0009】本発明の1価のフェノールとは、構造式(3)で示した1価のフェノールである。

【化5】



構造式(3)において、R1は同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R3は同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。特に、2, 6位に置換基を有するもの単独、又はこれと3位あるいは3, 5位に置換基を有するものが併用されることが好ましい。更に好ましくは、単独では2,6-ジメチルフェノールがよく、併用では2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールがよい。3位あるいは3, 5位に置換基を有する1価のフェノールを併用する場合の割合は、1価のフェノール全体の70mol%以下が好ましい。3位あるいは3, 5位に置換基を有する1価のフェノールを併用する場合の割合が、1価のフェノール全体の70mol%より多い場合、結晶性の化合物となり平均分子量1000程度でもメチルエチルケトンに不溶となる。なお、2,6-ジメチルフェノール単独のときよりも2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールを混合した時に、より低分子のオリゴマー体を得られる。これは2,3,6-トリメチルフェノールの3位のメチル基が重合を抑制し、高分子量体の生成を抑えるためである。

【0010】次に、本発明の製造法について説明する。本発明の構造式(1)で示される2官能性フェニレンエーテルのオリゴマー体は、構造式(2)で示される2価のフェノールと構造式(3)で示される1価のフェノールを酸化重合することによって得られる。酸化の方法については直接酸素ガスあるいは空気を使用する方法がある。又、電極酸化の方法もある。いずれの方法でも良く、特に限定されない。安全性および設備投資が安価である事から空気酸化が好ましい。空気で酸化する場合は、圧力は通常大気圧から20kg/cm²までの圧力が選ばれる。

【0011】酸素ガスあるいは、空気を用いて酸化重合をする場合の触媒としては、CuCl、CuBr、Cu2SO4、CuCl2、CuBr2、CuSO4、CuI等の銅塩等の一種または二種以上が用いられ、上記触媒に加えて、モノ-及びジメチルアミン、モノ-及びジエチルアミン、モノ-及びジプロピル

10

20

30

40

50

アミン、モノ-及びジ-n-ブチルアミン、モノ-及び-sec-ジプロピルアミン、モノ-及びジベンジルアミン、モノ-及びジシクロヘキシルアミン、モノ-及びジエタノールアミン、エチルメチルアミン、メチルプロピルアミン、アリルエチルアミン、メチルシクロヘキシルアミン、モルホリン、メチル-n-ブチルアミン、エチルイソプロピルアミン、ベンジルメチルアミン、オクチルベンジルアミン、オクチル-クロロベンジルアミン、メチル(フェニルエチル)アミン、ベンジルエチルアミン、ジ(クロロフェニルエチル)アミン、1-メチルアミノ-4-ペンテン、ピリジン、メチルピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ピペリジン等を一種または二種以上のアミンが併用される。銅塩及びアミンであれば、特にこれらに限定されるものではない。特に、アミンとしては、ジ-n-ブチルアミンが好ましい。ジ-n-ブチルアミンを用いる事で、構造式(3)で示した1価のフェノールの単独重合が抑制され、高分子量体が生成しづらく、シャープな分子量分布をもつ2官能性フェニレンエーテルのオリゴマー一体となる。

【0012】次に、本発明に使用される溶媒について説明する。酸化重合において貧溶媒と考えられていて、従来のPPEの酸化重合において使用できる割合が限られていたケトン系溶媒及びアルコール系溶媒を本発明では用いることができる。従来この種の反応は、有機溶媒に溶けずらいポリマーが生成するため、用いる反応溶媒のケトンやアルコールの割合を多くすることができなかったが、本発明の生成物は、上記チャート(図2)に示す如く低分子オリゴマーのみであることから、ケトン及びアルコールにも容易に溶解し、使用できる溶媒の範囲が大きく広がった。それらを単独、あるいは従来の溶媒であるトルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、エチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素系溶剤等と併用することができる。ケトン系溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられ、アルコール系溶剤としては、メタノール、エタノール、ブタノール、プロパノール、メチルプロピレンジグリコール、ジエチレングリコールエチルエーテル、ブチルプロピレングリコール、プロピルプロピレングリコール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明の目的である比較的

低分子量でしかも分子量分布が鋭いピークを示すオリゴマーの生成は、特にケトン溶媒を使用した際にその効果が顕著に現れる。さらに原料である2価のフェノールの溶解性から、使用溶剤はメチルエチルケトン単独又はメチルエチルケトンを含んだ混合溶剤が最も好ましい。

【0013】本発明の製造法における反応温度については、用いる溶媒の爆発限界に入らなければ、特に限定されないが、25~50℃が好ましい。酸化重合が発熱反応のため、50℃以上では温度制御が困難で分子量制御がし

づらい。25℃以下では爆発限界の範囲に入り、安定な製造ができない。

【0014】次に、本発明の製造法におけるフェノール濃度について説明する。構造式(2)に示した2価のフェノールの濃度は、滴下する溶媒に対して2~20wt%が好ましい。20wt%以上の場合、2価のフェノールが完全に溶媒に溶解しない場合がある。一方、2wt%未満の場合、重合の反応速度が低下する。又、構造式(3)で示した1価のフェノールの濃度は、溶媒に対して6~50 wt%が好ましい。濃度が50wt%以上の場合、1価のフェノールが完全に溶媒に溶解しない場合がある。一方、6wt%未満の場合、重合の反応速度が低下する。

【0015】本発明の製造法における構造式(2)で示した2価のフェノールと構造式(3)で示した1価のフェノールのモル比率は、1:1から1:10までの範囲が好ましい。特に、1:2~1:8が好ましい。この範囲では1価のフェノールの単独重合が生じにくく、分子量制御を行うことが可能である。構造式(2)で示した2価のフェノールと構造式(3)で示した1価のフェノールの比率を1:2より少なくすると構造式(2)で示した2価のフェノールの残留が多くなる。又、比率を1:10より多くすると構造式(3)で示した1価のフェノールの単独重合が生じ、分子量が大きくなり過ぎて、メチルエチルケトンに不溶なオリゴマーとなってしまふ。

【0016】本発明の製造装置および製造方法について説明する。攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた縦長反応器に銅触媒、アミン、溶媒を仕込み、40℃にて攪拌を行い、あらかじめ溶媒に溶解させた2価のフェノールと1価のフェノールの混合溶液を空気のバブリングを行いながら滴下する。滴下時間は50分から210分の範囲が好ましい。滴下時間がこの範囲にない場合、得られるオリゴマーの分子量分布の分散が大きくなる。さらに滴下終了後5分から5時間攪拌を行うことが好ましい。5時間以上攪拌を行っても、さらに分子量の増加は起こらないので反応を終了すべきである。

【0017】

【実施例】次に、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により特に限定されるものではない。なお、数平均分子量及び重量平均分子量の測定にゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により求めた。試料のGPC曲線と分子量校正曲線よりデータ処理を行った。分子量校正曲線は、標準ポリスチレンの分子量と溶出時間の関係を次の式に近似して分子量校正曲線を得た。

$$\log M = A_0 X^3 + A_1 X^2 + A_2 X + A_3 + A_4 / X^2$$

ここで、M:分子量、X:溶出時間-19、A:係数である。また、水酸基当量は2,6-ジメチルフェノールを標準物質としてIR分析(液セル法)を行い、3600cm⁻¹の吸収強度より求めた。

【0018】(実施例1)攪拌装置、温度計、空気導入

管、じゃま板のついた2Lの縦長反応器にCuBr₂ 2.7g (0.012 mol)、ジ-n-ブチルアミン70.7g (0.55 mol)、メチルエチルケトン 600gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ600gのメチルエチルケトンに溶解させた2価のフェノール「2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオール」「イ」55.7g (0.21mol)と2,6-ジメチルフェノール50.4g (0.41 mol)の混合溶液(構造式(2)で示される2価のフェノールと構造式(3)で示される1価のフェノールのモル比率1:2)を2 L/minの空気のバブリングを行いながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後60分間、2 L/minの空気のバブリングを続けながら攪拌を行った。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1 Mの塩酸水溶液で3回洗浄を行った後、イオン交換水で洗浄を行った。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、100.3gを得た。このものの数平均分子量は650、重量平均分子量810、水酸基当量が310であり、メチルエチルケトンに可溶であった。(以下この樹脂を「ハ」と記す。)

【0019】(実施例2)攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた2Lの縦長反応器にCuCl 1.3g (0.013 mol)、ジ-n-ブチルアミン79.5g (0.62 mol)、メチルエチルケトン 600gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ600gのメチルエチルケトンに溶解させた2価のフェノール「2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオール」「イ」41.8g (0.16mol)と2,6-ジメチルフェノール75.6g (0.62mol)の混合溶液(構造式(2)で示される2価のフェノールと構造式(3)で示される1価のフェノールのモル比率1:4)を2 L/minの空気のバブリングを行いながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後30分間、2 L/minの空気のバブリングを続けながら攪拌を行った。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1 Mの塩酸水溶液で3回洗浄を行った後、イオン交換水で洗浄を行った。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、111.4gを得た。このものの数平均分子量は1110、重量平均分子量1450、水酸基当量が580であり、メチルエチルケトンに可溶であった。(以下この樹脂を「ニ」と記す。)

【0020】(実施例3)攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた2Lの縦長反応器にCuCl 1.1g (0.011 mol)、ジ-n-ブチルアミン66.3g (0.51 mol)、メチルエチルケトン 500gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ600gのメチルエチルケトンに溶解させた2価のフェノール「2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオール」「イ」20.9g (0.077mol)と2,6-ジメチルフェノール75.6g (0.62 mol)の混合溶液(構造式(2)で示される2価のフェノールと構造式(3)で示される1価のフェノールのモル比率1:8)を2 L/minの空気のバブリングを行いながら120分かけて滴下

し、さらに滴下終了後30分間、2 L/minの空気のバブリングを続けながら攪拌を行った。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1 Mの塩酸水溶液で3回洗浄を行った後、イオン交換水で洗浄を行った。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、91.4gを得た。このものの数平均分子量は1700、重量平均分子量2300、水酸基当量が820であり、メチルエチルケトンに可溶であった。(以下この樹脂を「ホ」と記す。)

10 【0021】(実施例4)攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた2Lの縦長反応器にCuCl 1.3g (0.013 mol)、ジ-n-ブチルアミン79.5g (0.62 mol)、メチルエチルケトン 600gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ600gのメチルエチルケトンに溶解させた2価のフェノール「2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオール」「イ」41.8g (0.15mol)と2,6-ジメチルフェノール56.7g (0.46 mol)と2,3,6-トリメチルフェノール21.1g (0.16mol)の混合溶液(構造式(2)で示される2価のフェノールと構造式(3)で示される1価のフェノールのモル比率1:4)を2 L/minの空気のバブリングを行いながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後30分間、2 L/minの空気のバブリングを続けながら攪拌を行った。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1 Mの塩酸水溶液で3回洗浄を行った後、イオン交換水で洗浄を行った。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、111.9gを得た。このものの数平均分子量は1000、重量平均分子量1350、水酸基当量が520であり、メチルエチルケトンに可溶であった。(以下この樹脂を「ヘ」と記す。)

30 【0022】(比較例1)攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた2Lの縦長反応器にCuCl 1.3g (0.013 mol)、ジ-n-ブチルアミン79.5g (0.62 mol)、メチルエチルケトン 600gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ520gのメチルエチルケトンに溶解させた2価のフェノール「3,3',5,5'-テトラメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオール」「ロ」37.4g (0.16mol)と2,6-ジメチルフェノール75.6g (0.62 mol)の混合溶液(構造式(2)で示される2価のフェノールと構造式(3)で示される1価のフェノールのモル比率1:4)を2 L/minの空気のバブリングを行いながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後30分間、2 L/minの空気のバブリングを続けながら攪拌を行ったところ、反応溶液に多量の沈殿物が得られた。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止し、固形物をろ過した。その後、得られた固形物をメタノールで3回洗浄を行った。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、80.1gを得た。このものの数平均分子量は5300、重量平均分子量9000、水酸基当量が3800であり、メチルエチルケトンに不溶であった。以下こ

9

の樹脂を「ト」と記す。)

【0023】(比較例2)攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた2Lの縦長反応器にCuCl 1.3g(0.013 mol)、ピリジン48.7g(0.62 mol)、メチルエチルケトン 600gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ520gのメチルエチルケトンに溶解させた2価のフェノール「2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオール」「イ」41.8g(0.16 mol)と2,6-ジメチルフェノール75.6g(0.62 mol)の混合溶液(構造式(2)で示される2価のフェノールと構造式(3)で示される1価のフェノールのモル比率1:4)を2 L/minの空気のバブリングを行いながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後30分間、2 L/minの空気のバブリングを続けながら攪拌を行った。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1 Mの塩酸水溶液で3回洗浄を行った後、イオン交換水で洗浄を行った。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、110.2gを得た。このものの数平均分子量は1100、重量平均分子量1820、水酸基当量が600であった。(以下この樹脂を「チ」と記す。)

【0024】以上の結果を表1にまとめた。実施例1、2、3から2価のフェノールのモル比を多くすることにより数平均分子量及び重量平均分子量が大きくなり、モル比を変えることにより望みの分子量分布を有する2官能オリゴマーを得ることができる。実施例2と比較例1の結果から2価のフェノールの3位に置換基を有さないビフェニルのフェノール「3,3',5,5'-テトラメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオール」を原料に用いると平均分子量5000以上のオリゴマーが生成し、メチルエチルケトンに可溶な2官能性フェニレンエーテルを効率よく合成することができない。

【0025】すなわち、2価のフェノールの3位に置換基を有することがメチルエチルケトンに可溶な2官能性フェニレンエーテルを効率よく合成することに必須である。実施例2と比較例2の結果からアミンにジ-n-ブチルアミンを用いるとピリジンを用いた時よりシャープな分子量分布を有するオリゴマーが得られる。実施例2と実施例4の結果から1価のフェノールに2,6-ジメチルフェノール単独を用いた時よりも2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールを混合した時に、より低分子のオリゴマーが得られる。これは2,3,6-トリメチルフェノールの3位のメチル基が重合を抑制し、高分子体の生成を抑えているためである。

【0026】

【表1】

10

番号	樹脂	2価のフェノール	2,6-ジメチルフェノール/2価のフェノールのモル比	アミン	Mn	Mw	Mw/Mn	水酸基当量	MEKに対する溶解度
実施例1	イ	イ	2	ジ-n-ブチルアミン	660	810	1.25	310	○
実施例2	II	イ	4	ジ-n-ブチルアミン	1110	1450	1.31	580	○
実施例3	ホ	イ	8	ジ-n-ブチルアミン	1700	2300	1.35	820	○
実施例4	ク	イ	4	ジ-n-ブチルアミン	1000	1350	1.35	520	○
比較例1	エ	ロ	4	ジ-n-ブチルアミン	6300	9000	1.70	3800	×
比較例2	チ	イ	4	ピリジン	1100	1820	1.65	600	○

【0027】

【発明の効果】本発明の2官能性フェニレンエーテルのオリゴマーは、ケトン系の溶媒に充分に可溶であり、熱硬化性樹脂との相溶性がよく、例えば、積層板用のワニス容易に調整でき、成形加工性に優れた積層材料を製造することができる。基本骨格が低誘電特性・強靱性をあわせもつエンジニアプラスチックの一つポリフェニレンエーテルであるため、PPEポリマーと同様な特性を有する電気・電子材料となる。更には、ケトン系溶媒中で末端フェノール性水酸基の変性反応が容易に行うことができる。

【図面の簡単な説明】

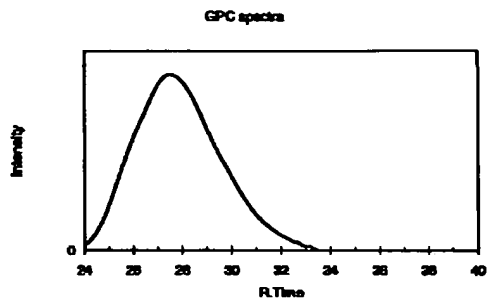
【図1】比較例1における生成物のGPCスペクトル。

【図2】実施例2における生成物のGPCスペクトル。

50 【図3】GPCスペクトルの反応時間変化(実施例2)

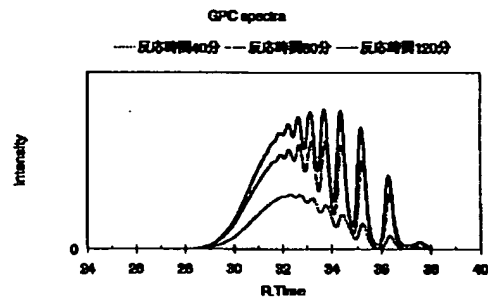
【図1】

(図1) 2位にメチル基を持たない2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオールを2価のフェノールに用いた時のGPCスペクトル



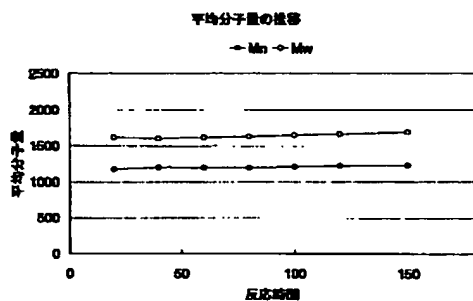
【図2】

(図2) 2位にメチル基を有する2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオールを2価のフェノールに用いた時の反応中のGPCスペクトル変化



【図3】

(図3) 2位にメチル基を有する2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオールを2価のフェノールに用いた時の反応中の平均分子量変化



フロントページの続き

(72)発明者 平松 聖生

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 宮本 真

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

Fターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AB84 AB91 AC43

BB16 GN02 GP06 GP12

4J005 AA26 BB01